

カーボンナノチューブの量子現象

齋藤 理一郎

東北大学・大学院理学研究科物理学専攻, CREST JST ☎ 980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3

(2005年12月12日受理)

Quantum Phenomena of Carbon Nanotubes

Riichiro SAITO

Department of Physics, Tohoku University and CREST JST
6-3 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8578

(Received December 12, 2005)

Quantum phenomena of carbon nanotube are overviewed. Optical and transport properties of carbon nanotubes can be understood in terms of electron-photon and electron-phonon interaction. We will discuss the relevance of these interactions to the quantum properties.

1. カーボンナノチューブの紹介

カーボンナノチューブは、炭素だけでできた円筒形の物質である。1本のナノチューブ直径が約1 nm、長さが約1 μm の大きさであり、人工的に作られた『物質』としては最小のものであろう。遺伝子のDNAと同じ程度の大きさである。

ナノチューブは、グラファイトの一原子層（グラフェンという）を丸めた構造である。六方格子の模様をどのように円筒面に巻き付けるかで、多種の螺旋構造が可能である。円筒の直径とともに螺旋度という構造の自由度があり、現在では200を越える単層ナノチューブの立体構造を共鳴ラマン分光、発光分光、操作プローブ顕微鏡（SPM）や透過電子顕微鏡（TEM）で同定するに至っている。

ナノチューブの立体構造に関する紹介は、2000年に書いた解説¹⁾や教科書など²⁾を参考にしていきたい。この稿では、ナノチューブの2000年以降の我々の研究の展開をご紹介します。

最近ナノテクという言葉で新聞紙上を賑わしているものは多く大変活発である。ナノテクと呼ばれるものは多く、戸惑うぐらいであろう。代表的なナノテクとは、光の波長（1 μm ）以下の大きさの素子（または部品）を作ることへの技術的挑戦である。一方細胞の大きさも

1 μm 程度であり、この大きさ以下のマシンを作ること、生物の細胞組織に直接機能することを目指したナノバイオの世界もナノテクの重要な戦略のひとつである。

これまで1 μm 以下の物質として、微粒子または高分子という名前で広く研究がなされてきた。しかしながら、それらの物質は原子スケールで構造が明確に定義できずマクロな物性を議論していたと思う。少くとも定まったナノ構造をもった物質の物性を明らかにするという研究は多くなかったはずだ。

ナノチューブは、立体構造が明確に定義できるという点でナノテク材料として顕著である。この立体構造に依存した、ナノチューブのエキゾチックな物性が観測できる。ナノチューブはマクロな材料として、また1本のナノチューブとして、基礎および応用研究が進められている。ここ1、2年の研究の量も質も飛躍的に増加した。我々の研究グループの取り組みもその流れの中にある。

2. 電子の干渉効果とクーロン相互作用

ナノチューブの量子効果は、電子の波動性によるものである。量子現象には、電子の集団的な秩序状態を構成する現象（例：超伝導）と、1つの電子の波動性が境界条件によって量子化される現象（例：共鳴トンネル効果）に大別されるが、この稿の話は比較的理解しやすい後者の方である。低温で電子の波動性が重要な概念となるのは、大きさとして1 μm 以下のものである。これ以上の長さを電子が進むと、フォノンなどの非弾性散乱を受け、

E-mail: rsaito@phys.tohoku.ac.jp

波動関数の位相に関する情報を失う。一般にナノチューブの長さは、電子波の干渉可能な距離（干渉長）より小さいので物質としての性質は量子効果によって支配されているといえる。

低温の世界では、フォノンを励起する非弾性散乱が抑制される。この場合弾性散乱があっても電子の波動関数における位相が定義でき、干渉長が1 μm 以上になり、局在効果などの量子効果が見られる。この物理はメソスコピック物理であり、多くの半導体界面の研究で深く研究が行われている。また電子1つのクーロン相互作用の大きさが、温度の揺らぎや状態の寿命の不確定性関係から得られるエネルギーより大きい場合には、量子ドットとして単一電子トンネリングにおけるクーロン閉塞、クーロン振動などの現象が見られる。ナノチューブの場合には、物質の大きさが小さいためこの量子効果が常温でも見られるのが特徴であり、基礎物性としても興味深い材料である。

3. ナノチューブの量子化条件

円筒形のナノチューブには、量子化を決める2つの境界条件がある。1つは円筒の『赤道』を1周する周期境界条件である。1周1 nm程度の周期境界条件は離散的な波数を与え、電子やフォノンのエネルギーバンドは、離散的な波数を量子数とする1次元のエネルギーサブバンドに分裂する。もう一つの境界条件は、円筒軸に平行な方向の並進対称性である。円筒軸に沿ってナノチューブが十分に長いと考えれば、連続的に波数が存在すると考えることもできるが、実際のナノチューブの長さはミクロン程度であり、ナノチューブの軸方向にも量子井戸として閉じ込められていると考えることもできる。この量子井戸の電子エネルギー準位間隔は数 meV になることから、低温ではナノチューブが量子ドットとして振る舞うことが知られている。

円筒面を展開した展開図上では、赤道を1周するベクトルは、等価な格子点を結ぶベクトル（カイラルベクトルと呼ぶ）となる。カイラルベクトル C_h は、基本格子ベクトル a_1, a_2 の線形結合で表され、 $C_h = na_1 + ma_2 = (n, m)$ と2つの整数で表すことができる。ナノチューブの直径 d は、このカイラルベクトルの大きさ $L = |C_h|$ を円周率の π で割れば良い。円周方向の離散的な k の間隔は、螺旋度によらず半径の逆数になる²⁾。

一方ナノチューブのある原子から出発して、円筒軸上に並進移動したときに、螺旋度によらず必ず格子点にぶつかる。これが1次元方向の並進ベクトル T であり、ナノチューブの基本周期を決める。対応する1次元ブリルアン域（波数空間の並進単位）は、長さ $2\pi/T$ の線

分になる。並進ベクトルの大きさは、 $T = \sqrt{3}L/d_R$ で与えられる。ここで d_R は (n, m) において $2n+m$ と $2m+n$ の最大公約数である。 d_R は、ナノチューブの解析的な表式でしばしばあらわれる整数である。

4. グラフェンの電子状態

ナノチューブの電子状態の母体となっているのが、グラフェン（1層のグラファイト）の電子状態である。グラフェンの構造は2次元六方格子で、単位胞とブリルアン領域は、向きがお互いに90度回転した六角形である。単位胞には、等価な炭素原子が2個（AとB）ある。炭素原子は、結合の手を3つ持つために、いわゆる sp^2 の混成軌道を取り、近接の炭素原子とシグマ結合を作り、構造の骨格を作る。残った $2p_z$ 軌道が近接の炭素原子とパイ結合を作る。結合性と反結合性のパイバンドが価電子帯と伝導帯になる（文献1）の Fig. 3を参照）。

グラフェンのパイバンドは、ほかの物質にない独特の電子状態で（1）フェルミエネルギーがブリルアン領域の境界（六角形の角）にあり、（2）エネルギーギャップが0であり、（3）フェルミエネルギー付近の分散関係や状態密度がそれぞれ k や E に比例する、などの特徴を持っている。この特徴は、単位胞には等価な炭素原子が2個ある対称性による²⁾。

ナノチューブの量子状態は、2次元のグラフェンのパイバンドを、螺旋度によって決まる方向に『輪切り』にすることで得られる。輪切りの間隔は、半径の逆数であり、長さ $2\pi/T$ の線分の集まりになる。Fig. 1に（6, 3）金属ナノチューブの切口の様子を、2次元ブリルアン領域中に示した。電子もフォノンもこの量子化された1次元バンドとなり、ナノチューブの量子現象の概念を与える。Fig. 1で、 b_1, b_2 は2次元のグラフェンの逆格子ベクトルである。また、 K_1, K_2 は、切口の間隔と長さに対応し、1次元ブリルアン領域に関する情報を与える²⁾。

5. 共鳴ラマン分光と発光分光

円周方向で量子化されたエネルギーサブバンドは、共鳴ラマン分光と発光分光の実験で観測することができる。実際の光の実験では驚くべきことに、たった1本のナノチューブからの発光やラマン信号が観測できる。これは、ナノチューブの1次元のエネルギーバンドの上端と下端（ E_0 とする）ではエネルギー分散が平らであり、状態密度がエネルギー $E = E_0$ で発散する（ $1/\sqrt{E - E_0}$ ）ので強い吸収や発光がおきるからである。この状態密度の発散をファンホーブ特異性（van Hove singularity）と呼ぶ。したがって、 i 番目の価電子帯の特異的なエネルギーから i 番目の伝導帯の特異的なエネルギー（ E_{ii} ）

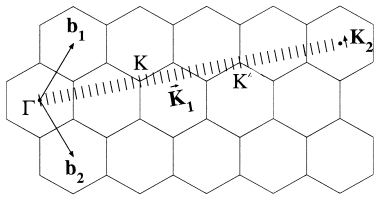


Fig. 1. Cutting lines of (6,3) metal carbon nanotubes on a hexagonal two dimensional (2D) Brillouin zone (BZ). There are 42 cutting lines and the 14 th and 28 th cutting line from Γ point go over K and K' points, respectively. b_1 and b_2 are reciprocal lattice vectors of the 2 D BZ. K_1 and K_2 are, respectively, distance of two cutting lines and the length one dimensional BZ.

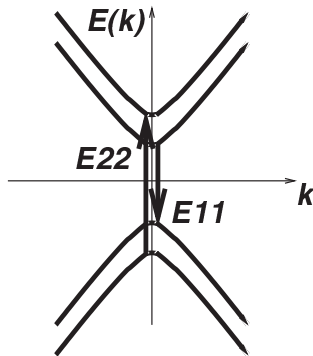


Fig. 2. Energy bands of a semiconducting carbon nanotube. Optical absorption at E22 and emission at E11 energy separation between two van Hove singular points at the energy top (or bottom) are shown.

で強い光吸収が期待できる (Fig. 2 参照)。発光はその逆のプロセスになる。

光の非弾性散乱はラマン散乱であり、特に光吸収 (または発光) のプロセスを伴うラマン散乱を共鳴ラマン分光と呼ぶ。共鳴ラマン分光の強度は非共鳴のラマン分光の強度に比べ 1,000 倍ぐらい大きいので、共鳴したシグナルだけを観測することになる。ナノチューブの立体構造は (n, m) で表すことができるが、それぞれのナノチューブのファンホープ特異点間のエネルギー差 E_{ii} は、指紋のように (n, m) で異なるので励起レーザー光のエネルギーに対し共鳴するものは限定される。 E_{ii} をナノチューブの直径 d_i の関数としてプロット (片浦プロット) したものが、共鳴条件にある (n, m) がどれであるかを判定するのに便利でしばしば用いられる。

現在作成されているナノチューブはいろいろな (n, m) の混ざった混合物であるが、光吸収や発光のスペク

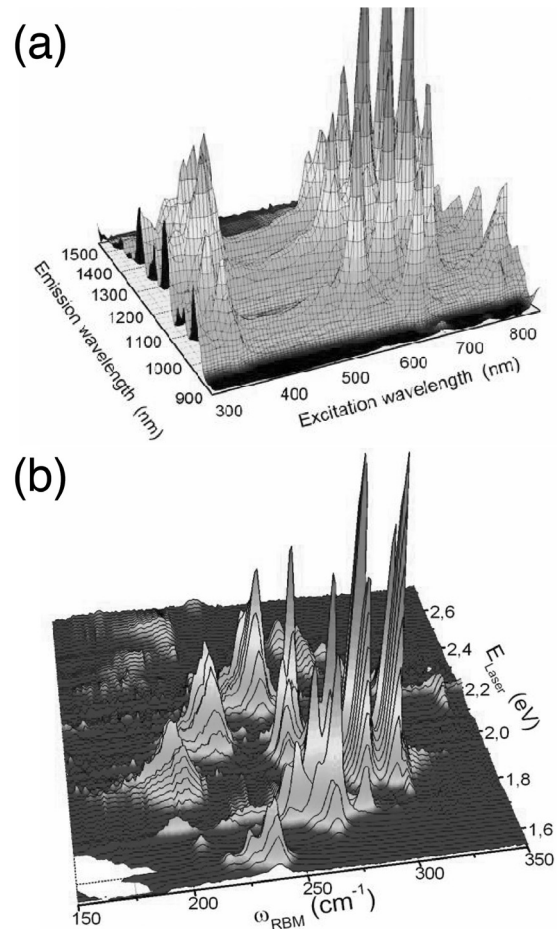


Fig. 3. (a) Photoluminescence intensity is plotted as a function of excitation and emission wavelength. Each peak corresponds to a single wall carbon nanotube with a different (n, m) . [Courtesy of Prof. B. Weisman] (b) Resonance Raman intensity of radial breathing mode (RBM) as a function of laser excitation energy (E_{laser}) and RBM phonon frequency (inverse of diameter) [Courtesy of Dr. C. Fantini].

トルが山脈にそびえる山のように区別してあらわれる。

Fig. 3 (a) は 2 番目のエネルギーバンド間 (E22) に光励起して、緩和後 1 番目のエネルギーバンド間 (E11) で発光したスペクトル強度を 3 次的に表示したものである³⁾。それぞれの急峻なピークが立体構造の異なる (n, m) に対応する。

発光分光の場合、ナノチューブはエネルギーギャップのある半導体ナノチューブだけ観測できる。金属ナノチューブは、無輻射で緩和するので発光は観測されない。E11 や E22 のエネルギーは、 (n, m) の n と m に対して $2n+m$ の値が一定のものが、星座のように並んで観測される。これを“family pattern” (族模様) と呼ぶ。 $2n+m$ が一定のものは、ナノチューブの半径がほぼ一定であるので同じようなエネルギーにあらわれることに

よる。したがって、 (n, m) の同定は既知のものがあれば、そこから芋蔓式に同定できる。これらは圧力下の発光の実験などに有効である。

共鳴ラマン分光では半導体ナノチューブと金属ナノチューブの両方の同定が可能である。Fig. 3 (b) は縦軸に共鳴する入射光エネルギー、横軸に radial breathing mode (RBM) と呼ばれるナノチューブの直径が振動するモードの周波数をとって、共鳴ラマンスペクトルを3次元的に表したものである。RBMの周波数は、直径 d_t [nm] に反比例 ($248/d_t \text{ cm}^{-1}$) することが知られているので、ラマンスペクトルからおおよその直径の値が、また family pattern から、螺旋度が推定できるので (n, m) の値が同定できる。このプロットを作るために、可視光の領域をカバーする波長可変のレーザーが必要である。また全エネルギー領域において弾性散乱のレイリー光を除くための装置が必要である。共同研究者であるブラジルのUFMG (ミナスジェライス大学) の M. A. Pimenta 教授と A. Jorio 助教授のグループはこの装置を組み立て、ナノチューブの共鳴ラマン分光で世界をリードしている。

6. フォノンを媒介する発光

Fig. 3 (a) では、それぞれの (n, m) に対し、E22 のファンホープ特異点のエネルギーで強い吸収が起き、E11 のファンホープ特異点のエネルギーで強い発光が起きて発光スペクトルのピークを作る。E22 と E11 は異なるエネルギーサブバンドに属するので、光によって励起された電子 (または正孔, 励起子) は、E22 のエネルギーサブバンドから E11 のエネルギーサブバンドへフォノンを出して緩和する。フォノンを出して緩和する時間 ($\sim 1 \text{ ps}$) は、光子を出して緩和する時間 ($\sim 1 \text{ ns}$) に比べて 1,000 倍ぐらい速い。したがって、電子の始状態と終状態の運動量 (波数) とエネルギー保存を満すフォノンモードがある場合には電子格子相互作用によるサブバンド間緩和が起きる。

著者らは、電子状態、フォノン状態、さらに電子格子相互作用を系統的に計算することによって、どのフォノンの緩和がおこりやすいかということをもとめた⁴⁾。まずナノチューブの立体構造を構造最適化し、ナノチューブの電子状態やフォノン状態を、ナノチューブの曲率を考慮した拡張されたタイトバインディング法で計算した。方法については文献 5) を参照いただきたい。

励起された電子が、発光を起こす E11 の付近まで緩和すると、緩和の始状態と終状態の間で運動量とエネルギー保存を満すフォノンモードが少なくなるので、緩和の時間 (T_e) が増える。一方フォノンの吸収にかかる時間 (T_a) は短くなるので、温度に依存した、あるエネル

ギーで一種の平衡状態 ($T_e = T_a$) を作ると考えられる。このエネルギーで発光が起きると考えられる。これは物質からの黒体輻射の微視的な描象と考えることができる⁶⁾。

また E11 の特異点のところから、光学フォノン吸収によって励起することのできるエネルギーの状態は、逆にそのエネルギーから光学フォノンを出すことによって E11 に一発で落ちることができる。したがって、このエネルギーで電子を励起すると発光の強度が比較的大きくなる。これはフォノンが媒介した発光 (phonon assisted photoluminescence) として理解することができる (詳細は文献 7) を参照)。

電子正孔対の緩和の現象を、励起子のフォノンによる緩和に置き換える作業が必要である。この研究は現在進行中である。1 次元励起子はその束縛エネルギーが非常に大きいことが知られているが、ナノチューブは円筒構造を反映して軸方向に 10 nm ぐらいの波動関数の広がりがあることが計算でわかっている。この広がり、 k 空間では比較的小さな『広がり』になることから、励起子の発光の描象と電子正孔対の描象となめらかにつながると著者らは考えている。

7. ラマン散乱と発光の強度

ラマン散乱と発光の強度は、吸収、緩和、発光の3つのプロセスが直列につながった高次のプロセスになる。

発光においては E22 での誘導吸収、E22 からの電子光子相互作用、E11 自然放出の行列を計算し、その積で発光強度が (n, m) の関数として与えられる。緩和に関しては、E22 から E11 の緩和のすべての経路に関して、緩和時間を計算すべきであるが、フォノン吸収もあり可能な経路の数は膨大である。我々は、E22 からの脱出時間が緩和の時間を決めると考えた。すべての緩和のプロセスは E22 から始まるわけであり、ひとたび E22 から脱出できれば、いろいろなフォノン緩和の過程が考えられるので途中の部分では律速にはならないと判断したからである⁸⁾。

光の吸収と放出の相互作用は双極子近似 $\langle c | \nabla | v \rangle$ で求める。フォノンの吸収と放出の電子格子相互作用は変形ポテンシャル $\langle c | \nabla V | c \rangle$ を計算すればよい。ここで c, v は伝導帯、価電子帯の波動関数を表し、 ∇V は、原子ポテンシャル V の格子変形に伴う変化 (変形ポテンシャル) である。 k の関数として計算すると、双極子相互作用の値は吸収の起きるブリルアン領域の K 点 (六角形の頂点) のまわりで大きな異方性を示す。この異方性は波動関数の特殊性によるものである⁸⁾。光吸収は、電子状態の等エネルギー面上で起きるわけであるが、強

い異方性のため光の分極方向に依存した、等エネルギー面上のある k 点で光吸収が起きない結果を得た。この理論的な予想は特殊な方法で実験的にも観察した⁹⁾。

一方電子格子相互作用も、フォノンの対称性によって K 点のまわりで異方的なものと同方的なものがある。また、フォノンによる散乱は、K 点の等エネルギー面内で散乱する谷内散乱と、K 点と等価な K' 点の 2 つの等エネルギー面間で散乱する谷間散乱があり、それぞれ Γ 点、K 点のフォノンモードが散乱に関わる。また電子の 1 次元のエネルギーバンドで、群速度の向きを変えない前方散乱と向きを変える後方散乱がある。グラファイトのフォノンモードは $3 \times 2 = 6$ 個あるので、電子格子相互作用を考えるとときには 1 つの始状態に対し $6 \times 2 \times 2 = 24$ 個の終状態があり、それぞれについて相互作用を計算すれば良い。計算結果は、複雑なので詳細は文献に譲る⁴⁾。

このようにして得られた主な結果だけをまとめると、

(1) 発光もラマン強度もナノチューブの直径が大きくなると減少する。(2) 発光強度の螺旋度依存性は主に緩和の機構によっていて、アームチェア型の螺旋度（カイラル角が 30 度に近い）ものがジグザグ型の螺旋度（カイラル角が 0 度に近い）より大きい。(3) ラマン分光の強度の螺旋度依存性は、RBM (radial breathing mode) はジグザグ型の螺旋度の方が比較的に大きい。G-band のフォノンの場合には、ナノチューブでは G^+ と G^- の 2 つのピークに分裂するが、 G^+ は螺旋度依存性はなく、 G^- は RBM と同じ螺旋度依存性がある。いずれも、双極子相互作用や電子格子相互作用の k 空間の異方性から得られるものである。

ラマン分光や発光分光の相対強度を計算で得ることができるので、実験の相対強度と比較することで、ナノチューブ試料中の (n, m) の数分布を評価することができるようになった。

8. 輸送現象における電子格子相互作用

電子格子相互作用は、輸送現象でも位相緩和長と密接に関係がある。ナノチューブ電界効果トランジスターを極低温 (10 mK) で動作させる場合には、ソースとドレイン間の電圧 V_{sd} を小さく (10 mV 程度) することにより、音響フォノンが散乱する確率を十分小さくすることができる。この場合、位相緩和長は 1 ミクロンより大きくなり、ナノチューブの端から端までエネルギーを失わずに移動することができる。

特に最近では、ナノチューブを支えている基板をエッチングし、電柱の間の電線のようにナノチューブを電極間にぶら下がった状態にすることにより、基板との相互作用を極力押えることができるようになった。この結果電

極間を 1 つの量子ドットとして見るができるような、きれいなクーロンダイヤモンドを観測できる。そのクーロンダイヤモンドの境界付近に、境界に平行な微細なスペクトルが確認でき、そこでは電流が流れる。これもフォノンを介在したスペクトルであると理解されている¹⁰⁾。

一方動作速度をあげるために、 V_{sd} を 1 V 程度まであげると光学フォノンによる谷間散乱によって、位相緩和長が 20 nm ぐらいまで短くなることが知られている。これは実験のみならず、上記の電子格子相互作用の計算からも直接求めることができる。またこの位相緩和長は、電子のエネルギーに強く依存して、ファンホープ特異性のエネルギーのところで大きな変化があらわれることがわかった^{4, 11)}。

9. 表面局在状態

グラファイトのジグザグ端と呼ばれる結晶のはじめは、フェルミエネルギーでパイ電子状態が局在することが知られている。この局在状態は、A, B の 2 つの等価なサイトの片方だけに波動関数の振幅を持ち、振幅が端から指数関数的に減少する。金属ジグザグナノチューブ $(3n, 0)$ の両端も酸化によって、開放端にすれば局在状態が存在する。

この局在状態のあらわれ方は不思議である。金属ジグザグナノチューブの場合、円筒面の曲率によってエネルギーギャップが meV 程度の大きさで開く。このギャップの大きさは、磁場をかけることによって単調に小さくなり 0 になる。さらに磁場を大きくすると、再びギャップが開きその中央に局在状態が発生する。この局在状態の局在長が磁場の大きさで急激に減少するので、磁場による電気伝導の大きな変化 (磁場スイッチング) をすることが可能である¹²⁾。

10. ま と め

ナノチューブの量子現象は、ナノチューブの物性を理解する上で必須のものであり、実験との検証が可能になってきた今、非常に高い精度で比較することができる。特にラマン分光、発光分光はナノチューブの存在比を評価するのに標準的な方法となっているので、今後ますます、定量的な評価を理論実験で進めていくことが必要である。

謝 辞

本稿に関する研究の一部は、文部省科学研究費『異常量子物質の創製—新しい物理を生む新物質—』(課題番号 16076201) による成果である。論文の多くの共著者

との共同研究であり、新しい展開を産み出してきた共同研究者の皆様に感謝する。

文 献

以下に代表的な本と関連する解説を紹介する。詳しい文献は、解説記事の文献、Web等を参考されたい。

- 1) 齋藤理一郎：表面科学 **21**, 528 (2000)；他解説書は <http://flex.phys.tohoku.ac.jp/~rsaito/nanotube/index-j.html> 参照。
- 2) R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus: "Physical Properties of Carbon Nanotube" (Imperial College Press, London, 1998); 齋藤理一郎, 篠原久典編：“カーボンナノチューブの基礎と応用” (培風館, 2004); Raman 分光の Review として M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito and A. Jorio: Physics Reports **409**, 47 (2005).
- 3) R.B. Weisman より提供。S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley and R.B. Weisman: Science, **298**, 1261 (2002).
- 4) J. Jiang, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, S.G. Chou, A. Jorio, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus: Phys. Rev. B **72**, 235408 (2005), related paper therein.
- 5) Ge. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Gruneis, J. Jiang, A. Jorio, S.G. Chou, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus: Appl. Phys. Lett. **85**, 5703 (2004).
- 6) J. Jiang, R. Saito, A. Gruneis, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus: Chem. Phys. Lett. **392**, 383 (2004).
- 7) S.G. Chou, F. Plentz Filho, J. Jiang, R. Saito, D. Nezich, H.B. Ribeiro, A. Jorio, M.A. Pimenta, Ge. G. Samsonidze, A.P. Santos, M. Zheng, G.B. Onoa, E.D. Semke, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus: Phys. Rev. Lett. **94**, 127402 (2005).
- 8) Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, A. Gruneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus: Carbon **44**, 873 (2006); A. Gruneis, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, T. Kimura, M.A. Pimenta, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus: Phys. Rev. B **67**, 165402 (2003).
- 9) L.G. Cancado, M.A. Pimenta, A. Jorio, R.A. Neves, G. Medeiros-Ribeiro, T. Enoki, Y. Kobayashi, K. Takai, K. Fukui, M.S. Dresselhaus and R. Saito: Phys. Rev. Lett. **93**, 087401 (2004).
- 10) S. Sapmaz, P. Jarillo-Herrero, Ya.M. Blanter, C. Dekker and H.S. van der Zant: Phys. Rev. Lett. **96**, 026801 (2006).
- 11) S. Roche, J. Jiang, F. Triozon and R. Saito: Phys. Rev. Lett. **95**, 076803 (2005).
- 12) K. Sasaki, S. Murakami and R. Saito: Phys. Rev. B **70**, 233406 (2004).